

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-080444

(43)Date of publication of application : 27.03.1989

(51)Int.Cl.

B01J 38/60
B01J 23/92
B01J 38/64

(21)Application number : 62-236271

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 22.09.1987

(72)Inventor : MORII ATSUSHI

(54) REGENERATION OF DENITRATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To proceed denitration process in high dust-density gas with high economical effect by washing a denitration catalyst which has been deactivated primarily due to accumulation of As with an acid having ≤ 5 pH or an alkali having ≥ 8 pH.

CONSTITUTION: A denitration catalyst which has been deactivated primarily due to accumulation of As is regenerated by washing with an acid having ≤ 5 pH or an alkali having ≥ 8 pH. Said denitration catalyst comprises oxides of V, W, Mo, etc., supported on titania carrier. Suitable acid to be used for washing is HNO_3 , CHI_3 , H_2SO_4 , etc., and suitable alkali is NaOH , KOH , aq. ammonia, hydrazine, etc. By this regeneration, the As accumulated on the denitration catalyst is removed in the form of HAsO_4^{2-} , or AsO_4^{3-} .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-80444

⑤ Int.Cl.⁴

B 01 J 38/60
23/92
38/64

識別記号

庁内整理番号

8017-4G
8017-4G
8017-4G

④ 公開 昭和64年(1989)3月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 脱硝触媒の再生方法

⑰ 特 願 昭62-236271

⑱ 出 願 昭62(1987)9月22日

⑮ 発 明 者 守 井 淳 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

⑯ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

脱硝触媒の再生方法

2. 特許請求の範囲

主として砒素分の蓄積によつて劣化した脱硝触媒を、pH 5以下の酸、またはpH 8以上のアルカリにより洗浄することを特徴とする脱硝触媒の再生方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は排ガス中の窒素酸化物(NO_x)をアンモニア(NH_3)で乾式脱硝する際に使用された劣化脱硝触媒の再生方法に関し、特に排ガス中の砒素分によつて劣化した同触媒の再生方法に関する。

〔従来の技術〕

ボイラ用脱硝装置で経験されている触媒の劣化現象は、主に排ガスマスト中のアルカリ成分あるいはアルカリ土類成分の蓄積に起因しており、この場合水洗による方法が効果のあること

がわかっているが、排ガス中の砒素分の蓄積に起因する触媒劣化現象に対しては水洗方法は十分な効果のないことがわかってきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来、脱硝触媒の再生法として主に検討されてきた水洗再生法は、触媒に蓄積したアルカリやアルカリ土類金属の溶出除去効果が大きく、従来経験されている触媒の劣化現象に対して有効であることが確認されている。一方最近排ガス中の砒素分が触媒に蓄積して触媒の脱硝活性が大きく低下する現象が認められており、この現象に対して水洗法は十分な砒素溶出効果がないため、その再生効果も充分ではないという欠点があつた。

〔発明の効果〕

本発明は上記技術水準に鑑み、砒素分によつて劣化した脱硝触媒に対して有効な再生方法を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は砒素分によつて劣化した脱硝触媒の

砒素分の溶出性が洗浄液のpHによつて大きく影響を受けるとの知見に基づいて完成されたものであつて、主として砒素分の蓄積によつて劣化した脱硝触媒を、pH 5以下の酸、またはpH 8以上のアルカリにより洗浄することを特徴とする脱硝触媒の再生方法である。

本発明において対象とする脱硝触媒は、チタニアを担体として、バナジウム、タングステン、モリブデンなどの酸化物を担持したものである。

本発明において洗浄に使用される酸としては硝酸、塩酸、硫酸など、アルカリとしては苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア水、ヒドラジンなどがあげられる。

なお、本発明による方法によつて脱硝触媒に蓄積した砒素分は、 HAsO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} の形態で除去されるものと推定される。

なお、洗浄液の成分によつては、洗浄後触媒中に残存した場合、性能に悪影響を与える場合があるので(例えばNaOHやKOHの洗浄によるNa、Kの残存)、最終的にこれらを水洗によ

つて除去するのがよい。

実施例-1

砒素を含む排ガスに約 $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ のパイロットプラントを設置し、約5000時間の耐久試験を実施した。パイロットプラント反応器入口排ガス性状は次のとおりであつた。

| | |
|---------------|--|
| ガス量 | : 約 $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ |
| ガス温度 | : $350 \sim 400^\circ\text{C}$ |
| O_2 | : $4 \sim 5\%$ |
| NO_x | : $500 \sim 700 \text{ ppm}$ |
| SO_x | : $500 \sim 800 \text{ ppm}$ |
| ばいじん | : $15 \sim 30 \text{ g}/\text{Nm}^3$ |
| 砒素 | : $100 \sim 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ |
| (乾式ベース、Asとして) | |

5000時間経過後の触媒を取出し、実験室で再生効果の確認試験を実施した。このにおいて用いた触媒は、 TiO_2 75~80%、他が WO_3 、 V_2O_5 及び成形助剤よりなるものである。再生前後の活性は、実験室の活性評価設備で以下の条件により評価した。

| | |
|---------------------------|--|
| ガス温度 | 380°C |
| NH_3/NO_x | 1.0 |
| ΔV 値* | $125 \text{ Nm}^3/\text{h} \cdot \text{m}^3$ |
| O_2 | 6% |

$$\Delta V = \frac{\text{ガス処理量}(\text{Nm}^3/\text{h})}{\text{触媒量}(\text{m}^3) \times \text{単位触媒容積当りのガス接触面積}(\text{m}^2)}$$

結果は表1に示すとおりで、通常の工業用水による洗浄によつても性能回復効果はあるが、pH 5以下(望ましくは4以下)の酸、又はpH 8以上(望ましくは9以上)のアルカリで洗浄するとより効果が大きいことがわかつた。

又触媒再生は、以下の要領で実施した。

- (1) 触媒の容積に対し、容積比で4倍量の洗浄液(工業用水、酸溶液、アルカリ溶液)に1時間浸漬する。
- (2) 浸漬後の触媒は、工業用水洗浄及び酸洗浄の場合には、そのまま乾燥、アルカリ洗浄の場合には上記(1)の操作で処理した後、触媒の容積に対し容積比にて4倍量の工業用水に、さらに1時間浸漬し、触媒中に残存するアルカリ成分を溶出させた後、乾燥処理する。
- (3) 新鮮触媒、触媒再生処理前、触媒再生処理後の触媒について、実験室において触媒活性試験を実施した。

| | | 硝酸 | 硝酸 | 硝酸 | 硝酸 | 硝酸 | 工業用水 | NaOH 水溶液 | NaOH 水溶液 | NaOH 水溶液 | NaOH 水溶液 |
|-------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 洗 淨 液 pH | | 2 | 3.5 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 |
| 新鮮 触媒 | 脱 硝 率 (%) | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 |
| | 触媒中砒素濃度 (wt%; As_2O_3 として) | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 劣化 触媒 | 脱 硝 率 (%) | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 |
| | 触媒中砒素濃度 (wt%; As_2O_3 として) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 再生 触媒 | 脱 硝 率 (%) | 75.0 | 70.0 | 68.6 | 67.6 | 67.5 | 67.5 | 67.8 | 68.3 | 69.8 | 74.0 |
| | 触媒中砒素濃度 (wt%; As_2O_3 として) | 0.1 | 0.5 | 1 | 1.2 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.1 | 0.6 | 0.3 |

実施例 - 2

実施例 - 1 にて使用した触媒を同様の条件でパイロット試験を実施し、劣化触媒を酸あるいはアルカリの種類を変更して試験を実施した。洗浄操作及び活性評価は実施例 - 1 と同様の方法を採用した。その結果は以下に示すとおりであつた。

| | | 塩酸 | 硫酸 | アンモニア水 | ヒドラジン溶液 |
|-------------|---------------------------------|-------|-------|--------|---------|
| 洗 淨 液 pH | | 4 | 4 | 9 | 9 |
| 新鮮 触媒 | 脱 硝 率 (%) | 76.3 | 76.3 | 76.3 | 76.3 |
| | 触媒中砒素濃度 (wt%; As_2O_3 として) | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 劣化 触媒 | 脱 硝 率 (%) | 49.2 | 49.2 | 49.2 | 49.2 |
| | 触媒中砒素濃度 (wt%; As_2O_3 として) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 再生 触媒 | 脱 硝 率 (%) | 68 | 69.5 | 69 | 68 |
| | 触媒中砒素濃度 (wt%; As_2O_3 として) | 1 | 0.9 | 0.9 | 1 |

〔 発 明 の 効 果 〕

砒素が多く含まれる排ガスに脱硝装置を適用する場合、ボイラエコノマイザ出口^①の高ダスト含有排ガスでは、排ガス中の砒素分が触媒中に蓄積することにより触媒が劣化する。この対策としては現状では湿式脱硝装置出口への適用が考えられているが、再加熱システムが必要となるばかりでなく、スペースも大きく必要となる等のデメリットがあるが、本発明再生手段を適用すれば、経済性にすぐれた高ダスト脱硝方式が可能となる。

| | | | |
|-----|---|---|-----|
| 代理人 | 内 | 田 | 明 |
| 代理人 | 萩 | 原 | 亮 一 |
| 代理人 | 安 | 西 | 篤 夫 |
| 代理人 | 平 | 石 | 利 子 |